

•化学实验•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201809001

www.dxhx.pku.edu.cn

本科生 X 射线结构分析实验教学探索

马宏伟¹, 李晖^{2,*}¹ 北京理工大学分析测试中心, 北京 122488² 北京理工大学化学化工学院, 北京 122488

摘要: 论述了在高等院校化学系本科生中开设 X 射线结构分析课程的必要性和可行性。根据作者几年的实践经验, 介绍了 X 射线结构分析实验课程的一些特点, 以及在基础知识的储备、实验课程的内容设置及实验课程的教学等几方面的一些做法。

关键词: X 射线结构分析; 实验课程; 本科生

中图分类号: G64; O641

Teaching Undergraduate Students the X-Ray Structural Analysis Laboratory Course

MA Hongwei¹, LI Hui^{2,*}¹ Analysis and Testing Center, Beijing Institute of Technology, Beijing 122488, P. R. China.² School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 122488, P. R. China.

Abstract: The incorporation of X-ray structural analysis into the undergraduate chemistry laboratory course is both necessary and practical. Regarding the characteristics of X-ray lab course, some practices on introducing basic theories for the lab course, setting up the syllabus of the course, and teaching arrangements are presented based on our teaching practice in the past several years.

Key Words: X-ray structure analysis; Laboratory course; Undergraduate

1 引言

X 射线结构分析在科研和工业中都有着广泛的应用, 因此很多高校都以不同方式, 在不同层次进行相关课程的教学。在本科生 X 射线分析实验课程内容的设置和教学上, 国内外在 X 射线单晶衍射和粉末衍射两方面都有很多有益的尝试。美国加州州立大学^[1]把 X 射线单晶结构分析作为物理化学实验课的一个拓展性研究(extensive investigation)的选项, 大约需要六周时间。在衍射实验之前, 需要介绍 X 射线衍射基础的相关知识, 如 Bragg 方程和 Laue 方程。第一周主要进行晶体的培养和数据收集, 第二周进行结构解析。其余四周主要用于实验室参观、安全培训、学习基础知识和准备实验报告。美国普渡大学等几所学校^[2-4]则从配体合成和表征开始, 合成配合物分子并进行晶体生长, 最后收集衍射数据, 分析晶体结构。四川大学^[5]和天津师范大学^[6]也采用类似的做法。这样的课程设置有利于化学专业的学生比较详细地了解 X 射线晶体结构分析的整个过程, 但必须要有足够的

收稿: 2018-09-03; 录用: 2019-01-15; 网络发表: 2019-01-21

*通讯作者, Email: lihui@bit.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(21471017)

时间且选课学生规模不能过大。目前,这两个条件在国内大多数高校都不容易满足,因此也有的学校^[7,8]直接用标准晶体或其他任选晶体进行实验。在粉末衍射方面,欧柏林学院(Oberlin College)^[9]设有X射线衍射实验课程,主要测量样品的应力应变、原子半径、键长键角以及密度等。中山大学^[10]则单独设立了一个实验项目,作为必修课“现代化学实验与技术”中的重要实验之一。四川大学^[11]强调传授X射线衍射实验的原理和实验设计,强化思维方法和科学实验方法的训练。燕山大学^[12]则强调掌握仪器的结构和工作原理及对衍射图谱的分析方法。

北京理工大学从2014年开始为化学系本科生开设X射线结构分析实验课程,针对该实验课程存在的主要问题,进行了一些探索,形成了一些经验。

2 在本科生中开设X射线结构分析课程的必要性和可能性

近年来,随着211、985工程和“双一流”建设的进行,对高等学校人才培养质量提出了越来越高的要求。鼓励高年级本科生进入实验室从事科学研究已经成为研究型大学的常态。培养本科生掌握大型仪器如X射线衍射仪的使用,学会简单的数据分析,是提高大学生科研能力的重要基础。在几年的教学实践中我们意识到,为化学系的本科生单独开设X射线结构分析实验课程,是十分必要的。比较常见的做法是在仪器分析课程中设置一两个相关实验。这种方法的一个弊端是,由于课程时间短且学生人数较多,出于对学生人身安全和仪器本身安全的考虑,实验课教师往往只是让学生参观整个实验的过程,学生基本不动手操作。因此,实验结束之后,学生实际上无法独立设计合理的实验方案,选择恰当的实验条件,独立安全地完成实验,也不能对实验数据进行合理处理和正确分析。更严重一点的情况是,很多时候X射线衍射仪等设备会集中于学校的分析测试中心,一些学院不具备开设X射线结构分析课程的条件。因此,在仪器分析课程中无法设置或讲授相关内容,使得学生无法学习相关的知识和实验技能。但是,在化学化工专业高年级本科生进入实验室从事科学研究时,相当一部分学生又必须要掌握X射线结构分析的实验技术和原理,才能解决科研工作中的问题。另外,X射线结构分析的设备和实验手段都十分先进,是一门对学生实验能力要求较高的综合性实验课程,对提高学生科学实验的综合素质有重要意义。再加上X射线结构分析实验本身的一些特殊性,比如实验过程中的辐射安全问题,这些问题必须经过系统的学习和训练才能得到较好解决。因此,面向化学化工专业的高年级本科生,单独开设X射线结构分析(选修)实验课程,主要讲授X射线结构分析实验,同时兼顾X射线结构分析的基本理论,就十分必要。开设这样一门课程后,实际上完全可以代替大型仪器分析实验中的相关内容。

早些年,X射线衍射仪还不十分普遍,开设这门课程存在实际困难。随着国家对高等教育投入的逐年增加,目前绝大部分高校都购置了X射线衍射仪,包括单晶衍射仪和粉末衍射仪。而且,进入实验室从事科学研究的高年级本科生逐年增加,想学习X射线结构分析相关知识、掌握相关实验技术的学生也日益增加,这使得面向化学化工专业的本科生开展相关的实验教学成为可能。

3 本科生开展X射线结构分析实验的几点探索

面向高年级本科生开设X射线结构分析课程,有一些区别于一般基础化学实验和其他一些大型仪器实验的特点。一是实验所需理论基础较多,而学生知识储备不足。教学实践表明,没有足够的基础知识,学生就无法学好这门实验课程。我们采取的办法是在实验课程之前,通过多种手段,补充学生的理论知识。二是实验课程的内容包括单晶衍射和粉末衍射两个相互关联又相对独立的部分,不同的学生对实验课程内容的需求有明显区别。我们在教学实践中,针对不同的学生,重点讲授其中一种实验方法,另一种略过或简要介绍。三是选课学生偏多,实验机时紧张。实践证明,把学生分为3-5人的小组教学,效果最好。而且,小规模的小组便于协调时间,灵活运用空闲机时。四是学生初次接触,辐射安全意识偏低,需要在基础知识教学、实验教学及实验室管理等方面多加注意。以下从这几个方面详细介绍。

3.1 基础知识的教学

X 射线结构分析是以物理和数学的方法来解决化学问题, 其中涉及到的理论知识较多, 既需要晶体学的知识, 也需要 X 射线物理学的知识, 还需要 X 射线如何被晶体衍射的知识。在本科教学中, 大多数情况下不单独开设这些课程, 即使在其他课程中涉及这部分内容, 也往往不做深入展开。这样, 学生没有获得足够的理论储备, 直接选修 X 射线实验课程, 难以取得良好效果。教学实践经验表明, 充分的理论知识储备, 是保障实验课程效果的必要条件, 也是实验课程的重要组成部分。如何让学生在进入实验操作阶段之前具备足够的理论知识, 是开设实验课过程中必须切实解决的问题。化学化工专业的本科生对这些知识的储备往往不足, 需要足够的时间学习相关知识。但是, 实验课程教学中出现了学生人数较多, 课时相对不足的情况。针对这一问题, 作者采取了三种途径加以解决: ① 开设网络课程, 实施线上课程和线下课程相结合的教学; ② 开设单独的选修课, 讲授晶体学及结构分析; ③ 在相关课程中介绍与衍射相关的内容, 使结构分析课程与其他相关课程相结合。

首先, 作者充分利用网络资源, 建设了网络精品课程“走进晶体世界”^[13] (图 1), 使学生学习基础知识时很大程度上摆脱了时间和空间的限制。本课程主要内容共分为六讲, 分别是: 多彩的物质世界、X 射线晶体学、X 射线晶体学的基本知识、晶体结构的对称之美、晶体的性质与应用(一)、晶体的性质与应用(二)。课程以科学的思维和美学的视角引领学生认识晶体的世界, 领略肉眼无法看到的物质微观结构的美妙, 了解自然界和人类生活与生产中常见的晶体及晶体材料的应用, 欣赏人类科学技术的进步与成果。网络课程建设使学生能够随时随地学习相关知识, 引起对结构分析课程的兴趣。



图 1 精品视频公开课——走进晶体世界

其次, 作者在与 X 射线相关的实验课程中, 分配一定的时间讲授相关的基础知识(表 1)。例如, 在面向全校本科生的通识性实验课程“X 射线衍射技术”中, 拿出约 1/5 的学时介绍 X 射线结构分析的基础知识, 其余时间用于实验。而且在教学过程中理论讲授和衍射实验穿插进行, 便于学生及时理解相关的基础知识。作者面向研究生开设的 X 射线晶体学也对本科生开放, 欢迎本科生选修或旁听。

另外, X 射线结构分析在化学、物理、材料等学科中都有广泛应用, 相关课程中都涉及一些衍射分析的内容。在这些课程中适当讲授 X 射线结构分析基础知识也是一种可行的方法。例如, 我们在化学化工专业三年级本科生必修课配位化学、无机制备与合成、材料的制备与表征等课程中从不同侧面介绍了与衍射有关的基础知识(表 2)。完成这些课程的学习之后, 学生就具备了一定的基础, 可以选修 X 射线结构分析实验课程。

表 1 单独开设的结构分析相关课程情况

课程名称	起止时间	课程学时	选课人数
X 射线晶体学	2014.09–2015.01	54	36
	2015.09–2016.01	54	39
	2016.09–2017.01	48	30
	2017.09–2018.01	48	92
X 射线衍射技术	2016.09–2017.01	32	13
	2017.09–2018.01	64	25

表 2 包含 X 射线结构分析内容的相关课程

课程名称	起止时间	课程学时	X 射线分析学时数	学生人数
配位化学	2014.09–2015.01	32	6	55
	2015.09–2016.01	54	6	49
	2016.09–2017.01	48	6	50
	2017.09–2018.01	32	6	13
纳米材料的制备、性能与表征	2014.09–2015.01	32	3	50
	2015.09–2016.01	32	3	50
	2016.09–2017.01	32	3	50
功能材料的制备、性能与表征	2014.09–2015.01	32	3	50
	2015.09–2016.01	32	3	50
	2016.09–2017.01	32	3	50
无机制备与合成	2014.09–2015.01	32	3	50
	2015.09–2016.01	32	3	50
	2016.09–2017.01	32	3	50

3.2 实验课程的内容设计和时间安排

X 射线单晶结构分析和 X 射线粉末衍射分析是 X 射线结构分析中两个非常重要的部分,我们为化学系高年级本科生开设的实验课程也主要包括这两个部分。这两部分内容有联系,但是又有明显区别,选课学生也因为各自科学研究的需要有不同的需求,因此,首先要解决的一个问题是实验课程的对象问题,即对哪些学生开设粉末衍射,哪些学生开设单晶衍射,哪些同时开设。实际教学中我们发现,纳米材料、材料化学与物理等背景的学生基本不需要掌握与单晶衍射相关的实验;而配位化学、超分子化学背景的学生则既需要掌握单晶衍射实验,也需要了解粉末衍射相关的知识;只需要掌握单晶衍射实验的学生则几乎没有。因此,针对前一部分学生,我们主要讲授粉末衍射相关的内容;而针对后者,则以单晶衍射为主,以粉末衍射实验为辅。

考虑到学生课时较少,在单晶衍射实验课程的内容设计时,不从分子的合成和晶体生长开始,而是选择一些结晶较好且贴近学生生活的样品如蔗糖和糖精钠(图 2)开展实验。选择这类样品,一方面可以在有限的时间内顺利完成实验课程,同时也更容易引起学生对课程的兴趣;另一方面的考虑是化合物的合成和晶体的培养与样品本身性质有极大的关系,但是和衍射实验本身则关系不大,因此可以省略这部分内容。针对学生人数较多的问题,在实验时把学生分成 3–5 人的小组,每组独立完成一个样品的全部测试过程。学生人数较多的一个衍生问题是机时相对不足。教学时,把部分实验安排在晚上和周末,以及任何学生有时间且机时有空闲的时段。这样安排,同时解决了学生时间有限和教学机时有限的问题。

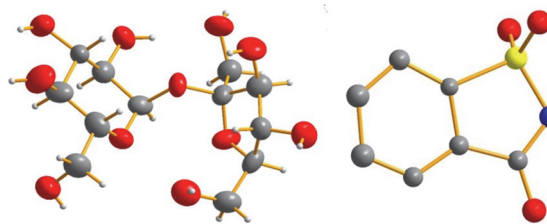


图2 实验过程中测定的蔗糖(左)和糖精(右)的分子结构

粉末衍射实验比单晶衍射要简单一些,但是学生数量更多,且兴趣方向各异。针对这一情况,教学时把兴趣相同或类似的学生分为一组,每组 3–5 人。如果相同兴趣的一组人数偏多,则分为 2 组或更多组,这样小规模实验课程小组,既便于学生协调时间,灵活运用机时,又能根据选课学生的实际需求,分别设计不同的实验。在保证实验目的不变的前提下,可以根据学生的兴趣和需求灵活选择实验的具体内容,这样,既解决了机时紧张的问题,也解决了学生数量较多且需求各异的问题。当然,这种方法带来的一个直接问题就是实验课教师工作量大幅提升,须采取必要措施,既保证教学质量,也保证教师权益。例如,在粉末衍射的物相分析实验中,作者曾设计过土壤物相分析的实验,其样品就是学生在来上课的路上抓取的一把土壤。部分同学仅想知道其中有哪些组成物相,另一部分同学还想知道每一相的含量有多少。这其实涉及到物相分析的两个方面:一是定性相分析,二是定量相分析,后者需以前者为基础。基于这样的需求,作者设计了两个实验,一个是简单的定性物相分析,另一个是利用 Rietveld 方法进行的物相定量分析(图 3)。这样的实验设计,在不影响实验设计规范性的前提下,把两个有关联的实验紧密结合起来,分步进行,引导学生逐步深入理解实验内容,既满足了学生不同的需求,也非常有利于培养学生的科学素养。

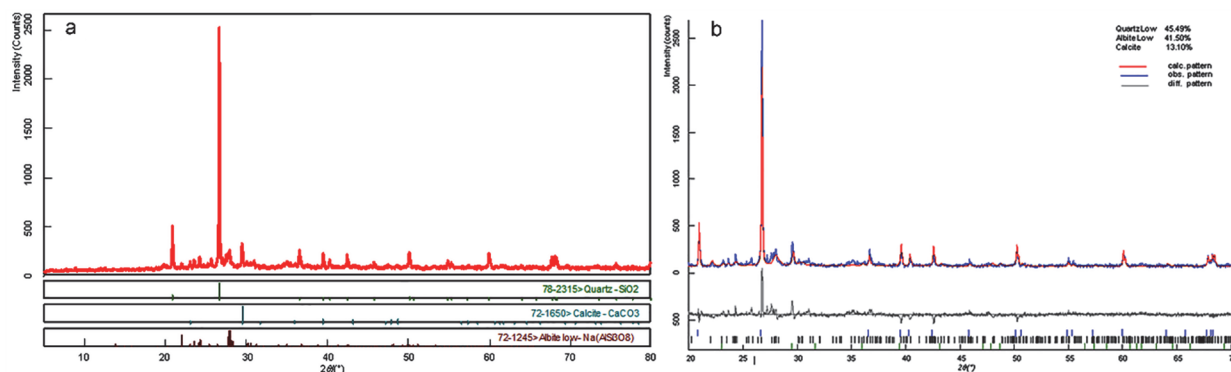


图3 学校路边土壤的物相定性分析(a)和定量分析(b)

在几年实践的基础上,作者编写了实验课程的大纲和教材(图 4),其主要内容包括三部分:(1) 基础知识:包括 X 射线物理学与辐射安全及防护、晶体学基础、晶体对 X 射线的衍射、衍射原理的实现方法及设备;(2) 单晶衍射:包括 X 射线单晶衍射仪的结构、单晶样品的制备和实验条件的选择、数据处理初步、蔗糖的晶体结构分析、糖精钠的晶体结构分析;(3) 粉末衍射:包括 X 射线粉末衍射仪的结构、粉末样品的制备和实验条件的选择、数据处理初步、定性物相分析、定量物相分析。

为便于根据课时不同进行灵活选择,在设计时让每个实验内容具有相对独立性。但是,后面的实验需以前面的实验内容为基础。这样,短课时实验课可以选择前面的一两个实验,而完整的实验课则可以逐步深入,系统讲授全部内容。例如物相分析的定性分析和定量分析两个实验,可以只讲

述前者，也可以在前者的基础上进一步深入，继续讲述定量分析。

在实验课程的教学过程中，需要特别注意理论和实验结合的问题。因为学生的理论知识获得方式不同，掌握程度各异，需要在实验中结合仪器、实验步骤及实验现象及数据处理进一步说明，使学生对理论的认识更直观，同时对实验的认识更深刻。

《X射线结构分析》实验指导书

编写人：马宏伟

分析测试中心

二零一七年九月

实验指导书说明

本实验指导书依据课程大纲的内容进行编写，主要包含X射线粉末衍射分析和X射线单晶衍射分析两部分内容，共设计了6个实验，分别是：

1. X射线粉末衍射实验
2. 定性物相分析
3. 定量物相分析
4. X射线单晶衍射实验
5. 蔗糖的晶体结构分析
6. 糖精的晶体结构分析

其中实验1, 2, 3 对应课程大纲的第一部分内容：食用盐里有什么？主要介绍X射线粉末衍射的相关内容。实验4, 5, 6对应课程大纲的第二部分内容：蔗糖和糖精的区别有多大？主要介绍X射线单晶衍射的相关内容。在每一部分中，先通过一个实验介绍实验仪器、实验原理、样品的准备、实验条件的选择等基本内容，再通过两个实验介绍数据处理、结果表达等，最后回答本实验的主要问题。

本课程通过用实验的方法来回答两个和生活密切相关的问题，使学生对X射线分析的实验原理、实验仪器、实验样品、实验条件、实验数据和结果有基本的了解，为深入学习奠定基础。

图 4 X 射线分析实验指导书

3.3 安全意识的培养和实验室安全制度

本科生接触大型实验仪器的机会不多，实验室经验不足，而X射线装置还存在一定的危险性。因此，需要十分注意实验室安全，尤其是辐射安全，这是X射线结构分析课程和其他大型仪器课程的主要区别。一是培养学生的安全意识和安全文化素养。在课堂教学、实验教学中随时随地宣传国际通行的辐射安全理念如ALARA (As Low As Reasonably Achievable)原则(图5)。在实验过程中要求实验人员尽可能远离射线装置，尽可能减少在射线实验室的停留时间，建立辐射安全文化素养，在学生内心形成安全意识。二是严格上机资格的审查，为辐射安全培训合格的学生发放培训合格证书，并赋予预约机时权限。在实验时，通过闭路电视系统进行实时监控(图6)，有安全隐患及时排除。

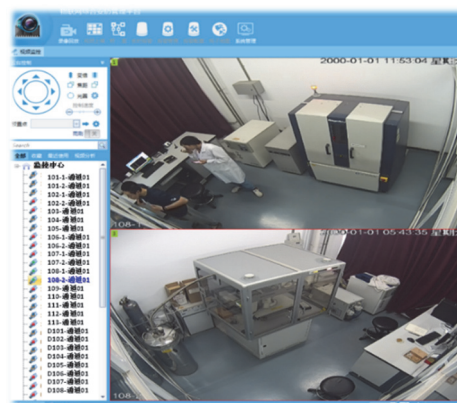
4 结语

根据我们几年实践的体会，在高年级本科生中开设X射线结构分析实验课程，对培养高素质人才有积极意义。选修本课程后，学生能够独立设计合理的实验方案，选择恰当的实验条件，独立安全地完成实验，并能对实验数据进行合理处理和正确分析。这样，既提高了人才培养的质量，促进科学研究，也降低了仪器故障率，保证仪器高效平稳运行。

在X射线结构分析实验课的教学过程中，面临的主要问题是：学生基础知识储备不足；学生人数较多，机时相对不足；安全意识偏弱。这些问题也是其他大型仪器实验课程面临的共性问题，需要根据教学实践灵活解决。另外，进一步加强网络资源的利用，采用虚拟仿真实验模式进一步提高实验教学效果是必要的，也是可行的办法之一。



图5 辐射安全培训图



6 闭路电视实时监控实验室状态

参 考 文 献

- [1] Crundwell, G.; Phan, J.; Kantardjieff, K. A. *J. Chem. Edu.* **1999**, *9*, 1242.
- [2] Bazley, I. J.; Erie, E. A.; Feiereisel, G. M.; LeWarne, C. J.; Peterson, J. M.; Sandquist, K. L.; Kayode, D.; Oshin, K. D.; Zeller, M. *J. Chem. Edu.* **2018**, *95*, 876.
- [3] Aldeborgh, H.; George, K.; Howe, M.; Lowman, H.; Moustakas, H.; Strunsky, N.; Tanski, J. M. *J. Chem. Crystallogr.* **2014**, *44*, 70.
- [4] Szalay, P. S.; Zeller, M.; Hunter, A. D. *J. Chem. Edu.* **2005**, *82* (10), 1555.
- [5] 马代川, 任雁, 罗代兵. 教育教学论坛, **2017**, *37*, 276.
- [6] 赵红昆, 杨恩翠, 王修光, 刘忠义, 刘正宇, 丁波. 实验技术与管理, **2017**, *34* (3), 1002.
- [7] Hoggard, P. E. *J. Chem. Edu.* **2002**, *79* (4), 420.
- [8] Pett, V. B. *J. Appl. Cryst.* **2010**, *43*, 1139.
- [9] Stoll, S. J. *J. Chem. Edu.* **1998**, *75* (11), 1372.
- [10] 陈小娟, 陈六平, 余小岚, 李瑞英. 实验室科学, **2012**, *15* (2), 181.
- [11] 晋勇. 实验室科学与技术, **2014**, *12* (6), 172.
- [12] 杨雪梅, 邹宏霞, 王明智. 高校实验室研究, **2009**, *101* (3), 13.
- [13] 李晖. 国家级精品视频公开课《走进晶体世界》.(2014-12-01)[2019-01-04].
<http://www.icourses.cn/web/sword/portal/videoDetail?courseId=ff80808148abfc560148b08cb5af017f#/?resId=ff80808148abfc560148b08e07de0181>.